

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-044585  
(43)Date of publication of application : 17.02.1998

(51)Int.Cl. B41M 5/00  
B05D 5/04  
B05D 7/04

(21)Application number : 08-199957 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD  
(22)Date of filing : 30.07.1996 (72)Inventor : TANUMA TOSHIHIRO

## (54) ALUMINA COATING LIQUID AND RECORDING SHEET

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance wettability of a coating liquid onto a basic material and stability of coating work by adding an alumina hydrate, polyvinyl alcohol, boric acid or borate, and a surfactant thereby suppressing microcrack at the time of drying.

SOLUTION: Boehmite is preferably employed as an alumina hydrate. The coating liquid contains polyvinyl alcohol as binder and the content of polyvinyl alcohol is preferably set at 5–50wt.% of alumina hydrate. The coating liquid also contains 0.1–10wt.% of boric acid or borate expressed in terms of H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, with respect to polyvinyl alcohol, and 0.01–10wt.% of surfactant with respect to the entire coating liquid. The alumina sol coating liquid is applied to a basic material and dried to obtain a recording sheet where an alumina hydrate layer is formed on the basic material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.02.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-02950

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 18.02.2005

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. <sup>®</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 41 M	5/00		B 41 M	5/00
B 05 D	5/04		B 05 D	5/04
	7/04			7/04

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願平8-199957	(71)出願人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日 平成8年(1996)7月30日	(72)発明者 田沼 敏弘 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
	(74)代理人 弁理士 奥山 尚男 (外4名)

(54)【発明の名称】アルミナ塗工液および記録シート

## (57)【要約】

【課題】透明プラスチックシートなどを基材とする記録シートのインク受理層の製造において、基材上への塗工液の塗工安定性を向上させ、塗工乾燥時の微小クラックの発生を抑制する。

【解決手段】アルミナ水和物と、ポリビニルアルコールと、ホウ酸またはホウ酸塩と、界面活性剤とを含有するアルミナブル塗工液を、基材に塗布してアルミナ水和物多孔質層を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ水和物と、ポリビニルアルコールと、ホウ酸またはホウ酸塩と、界面活性剤とを含有するアルミナ塗工液。

【請求項2】 ポリビニルアルコールに対して $H_3BO_3$ 換算で0.1～10重量%のホウ酸またはホウ酸塩と、塗工液に対して0.01～10重量%の界面活性剤とを含有してなる請求項1記載のアルミナ塗工液。

【請求項3】 基材上にアルミナ水和物層が形成された記録シートであって、該アルミナ水和物層が、アルミナ水和物に対して5～50重量%のポリビニルアルコールと、ポリビニルアルコールに対して $H_3BO_3$ 換算で0.1～10重量%のホウ酸またはホウ酸塩と、アルミナ水和物に対して0.05～50重量%の界面活性剤を含有するアルミナ塗工液から形成された記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルミナ塗工液、およびその塗工液を用いて製造できる記録シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、各種学会、会議などのプレゼンテーション用として、従来のスライドプロジェクターに代わり、オーバーヘッドプロジェクターが用いられる機会が多くなっている。また印刷の分野でも、各種の出版物や包装などの用途で透明な印刷物が求められるようになっている。これらの透明なフィルムへの印字、印刷は、基材であるフィルムそれ自体にインクの吸収性がないため、一般的の紙面上に行う印刷に比べ、印刷の速度や乾燥の面で特別の配慮が必要である。また、不透明なフィルム基材においても、インクの吸収性に乏しく同様な配慮が必要な場合が多い。

【0003】 一方、特開平2-276670号公報などには、インクの吸収性を有さない透明な基材上に、アルミナ水和層を設けた記録シートが上記の問題点を解決でき、記録媒体として好適に使用できることが報告されている。この記録シートは、ポリエチレンテレフタレートなどの透明な基材の上に、主としてインク中の色素を吸着する多孔性アルミナ水和物からなる層を設けたものである。この多孔性アルミナ水和物層は、ベーマイト結晶粒子からなるアルミナゾルとポリビニルアルコール系のバインダーからなる塗工液を、基材に塗布し乾燥することにより形成される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、アルミナゾルとポリビニルアルコール系バインダーからなる塗工液は経時に粘度が上昇する傾向にある。また、インク吸収性の良好な塗工層を得ようとすると、乾燥時に微少なクラックが発生することがあった。これは、特開平7-76161号公報のように塗工液にホウ酸または

ホウ酸塩を含有させることにより、かなりの程度改良できるものの、微小クラック発生や、塗工時の塗工液の基材上での濡れ性、塗工作業時の安定性や塗工層の安定性は十分とは言えるものではなかった。また、表面にできるクレーター状のへこみや、ピンホールなども問題となっており、より平滑で均質な表面仕上げが望まれている。本発明は、インク吸収性の良好なアルミナ塗工層を製造する場合に、乾燥時の微小クラックを抑制し、塗工液の基材上での濡れ性を良くし、さらに塗工作業の安定性を向上させることを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アルミナ水和物と、ポリビニルアルコールと、ホウ酸またはホウ酸塩と、界面活性剤とを含有するアルミナ塗工液、および、基材上にアルミナ水和物層が形成された記録シートであって、該アルミナ水和物層が、アルミナ水和物に対して5～50重量%（外掛け基準。以下、特に記載のない限り同じ）のポリビニルアルコールと、ポリビニルアルコールに対して $H_3BO_3$ 換算で0.1～10重量%のホウ酸またはホウ酸塩と、アルミナ水和物に対して0.05～50重量%の界面活性剤を含有する塗工液から形成された記録シートを提供するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 アルミナ水和物は、基材の表面上に塗布して多孔質層を形成したときインク中の溶媒などを効果的に吸収できるものであればいずれのものを用いてもよいが、ベーマイト（ $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $n = 1 \sim 1.5$ ）が特に好ましく使用できる。本発明においてアルミナゾル塗工液とは上記アルミナ水和物からなるコロイド粒子が溶媒中に分散したソル状態をとる。

【0007】 本発明のアルミナゾル塗工液を基材上に塗布して得られるアルミナ水和物層は、記録シートのインク受理層として好適である。アルミナ水和物層の細孔構造が実質的に半径が1～15nmの細孔からなり、細孔容積が0.3～1.0ml/gであるのが好ましい。このようなアルミナ水和物層は、十分なインク吸収性を有し、かつ透明性があるので好ましい。このとき基材が透明シートであれば塗工後のシートも透明なものが得られる。基材が不透明である場合にも基材の質感を損なわないで表面にアルミナ水和物層を形成することができ、塗工後のシートには高品質の画像を形成することができる。

【0008】 望ましくは、これらの物性に加え、アルミナ水和物層の平均細孔半径が1.5から8nmであり、その平均細孔半径の±1nmの半径を有する細孔の容積が全細孔容積の4.5%以上である場合は、特に定着性と透明性の両立の観点から好ましい。平均細孔半径が4.5～7nmであり、その平均細孔半径の±1nmの半径を有する細孔の容積が全細孔容積の5.5%以上であることが、さらに好ましい。なお、本発明における細孔半径

分布の測定は窒素吸脱着法による。

【0009】本発明においては、塗工液中のアルミナ水和物の含有量は10～30重量%が好ましい。溶媒としては水が好ましく使用される。

【0010】本発明の塗工液は、バインダーとしてポリビニルアルコールを含む。ポリビニルアルコールの使用量は、アルミナ水和物に対してポリビニルアルコールが5～50重量%になるようにするのが好ましい。バインダーの使用量がこの範囲に満たない場合は、アルミナ水和物層の機械的強度が不十分となり、逆に上記範囲を超える場合には、アルミナ水和物層のインク吸収性を阻害する恐れがあるので好ましくない。バインダーのポリビニルアルコールは、ケン化度90%以上、重合度500以上が好ましい。重合度の上限は特にないが、通常、5,000以下である。

【0011】本発明の塗工液は、バインダーであるポリビニルアルコール固形分に対して $H_3BO_3$ 換算で0.1～10重量%のホウ酸またはホウ酸塩を含有する。 $H_3BO_3$ 換算の含有量が0.1重量%に満たない場合には、ホウ酸またはホウ酸塩の効果が十分発現せず、塗工乾燥時の微小クラックの発生防止、吸着量増大などの効果が期待できないので好ましくない。逆に $H_3BO_3$ 換算の含有量が10重量%を超える場合には、塗工液の粘度の経時変化が大きくなり、塗工安定性が悪くなるので好ましくない。より好ましいホウ酸またはホウ酸塩の含有量は $H_3BO_3$ 換算で1～5重量%である。

【0012】ホウ酸としてはオルトホウ酸( $H_3BO_3$ )だけでなくメタホウ酸( $HB_2O_2$ )、次ホウ酸( $H_4B_2O_4$ )なども使用できる。ホウ酸塩はこれらのホウ酸の可溶性塩が好ましく使用でき、具体的には、 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ,  $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ ,  $K_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ,  $KB_2O_2$ ,  $NH_4HB_4O_7 \cdot 3H_2O$ ,  $NH_4BO_2$ などが挙げられる。

【0013】また、本発明の塗工液は、塗工液全体に対して、0.01～10重量%の界面活性剤を含有する。界面活性剤の含有量が0.01重量%未満の場合は、本発明の効果が十分発現せず、塗工乾燥時の微小クラックの発生防止、塗工安定性の向上などの効果が期待できないので好ましくない。逆に、界面活性剤の含有量が10重量%を超える場合には、塗工安定性が悪化し、アルミナ水和物層のインク吸収量が減少するので好ましくない。より好ましい界面活性剤の使用量は0.05～3重量%である。

【0014】界面活性剤とは、本発明では、被塗布物表面に塗り広げられた直後の塗膜表面にある凹凸を塗膜の流動により平滑にする作用あるいは流展性を高めるために用いられる。このような界面活性剤は、レベリング剤とも呼ばれる。界面活性剤は、好ましくはカチオン系界面活性剤または非イオン系界面活性剤が使用される。

【0015】界面活性剤の好ましい例としては、シリコ

ーン系界面活性剤、フッ素系の界面活性剤等が挙げられる。より具体的には、シリコンレポリシロキサン、フルオロアルキルカルボン酸、ポリオキシエチレンエーテル、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルキルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレン、ノニルフェニルエーテル、アルキルベンゼンスルホン酸塩等などがある。界面活性剤として市販されているものとして、例えば、リボノックスNC-60(ライオン社商品名)、ライポンLH-600(ライオン社商品名)、アセチレンジオール

10 を主成分とするサーフィール420(エアープロダクト社商品名)、ポリエーテル変性シリコーンオイルを主成分とするKF-354(信越シリコーン社商品名)、フルオロアルキルベタインを主成分とするサーフロジー13.1(旭硝子社商品名)などがある。

【0016】塗工液の塗布方法は、各種基材上にダイコーター、ロールコーダー、エアナイフコーダー、ブレードコーダー、ロッドコーダー、バーコーター、コンマコーターなどを用いて塗布するのが好ましい。塗膜の厚さは各プリンター等の仕様、記録に用いられるインクやそ

20 の溶剤の種類、インク量などによって適宜選択することができる。

【0017】本発明のアルミナゾル塗工液を基材上に塗布し乾燥することにより、基材上にアルミナ水和物層が形成された記録シートが得られる。かかる場合、該アルミナ水和物層はポリビニルアルコール、ホウ酸またはホウ酸塩、および界面活性剤が含有されている記録シートが得られる。本発明では、アルミナ水和物に対して5～50重量%のポリビニルアルコールと、0.25～50重量%の界面活性剤と、ポリビニルアルコールに対して

30  $H_3BO_3$ 換算で0.1～10重量%のホウ酸またはホウ酸塩とを含有する塗工液が使用される。

【0018】この記録シートは、表面が平滑である。また、インクの吸収性が良好で色素の定着も良好である。特にインクジェットプリンター用の記録媒体として好ましく使用することができる。

【0019】本発明の塗工液において、界面活性剤を添加することによる微小クラック抑制、塗工安定性の向上の機構は明らかではないが、塗工液の表面張力が低下し、塗工液と基材表面との濡れ性が良くなるためであると考えられる。

【0020】

【実施例】

実施例1

アルミニウムアルコキシドの加水分解、解膠法で合成した固形分18.35重量%のベーマイトゾル100gに $H_3BO_3$ の5重量%水溶液2gを加えて、40℃に加温し、ポリビニルアルコール(ケン化度9.7%、重合度2300)の10重量%水溶液20.2g、界面活性剤として5重量%のフルオロアルキルベタインを主成分とするサーフロジー131(旭硝子社商品名)水溶液2.

4 g を混合して、固形分 16 重量% の塗工液とした。  
**【0021】**この塗工液を、透明なポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ  $125 \mu\text{m}$ ）上に、乾燥後の塗工量が  $23 \text{ g/m}^2$  となるようにバーコーターにより塗工し、 $65^\circ\text{C}$  のオープン中で乾燥した後、 $140^\circ\text{C}$  で熱処理を行った。この結果得られたベーマイトからなる多孔質塗工層の表面仕上がりの平滑性は良好であった。また、この塗工層には微小クラックの発生は見られず、塗工層の安定性も良好であった。塗工フィルムのヘイズ値は 4.2 であった。また、この多孔質層の平均細孔半径は  $5.6 \text{ nm}$ 、細孔容積は  $0.5 \text{ ml/g}$  であり、インクジェットプリンターで記録するのに十分なインクの吸収性を有していた。

#### 【0022】実施例 2

添加する界面活性剤がポリエーテルシリコンオイルを主成分とする KS 607A（信越シリコーン社商品名）である以外は実施例 1 と同様にして記録シートを得た。表面の仕上がりの平滑性は良好であった。この塗工層には微小クラックは見られず、塗工層の安定性も良好であった。ヘイズ値は 5.0 であった。また、この層の多孔質層の平均細孔半径は  $5.5 \text{ nm}$ 、細孔容積は  $0.5 \text{ ml/g}$  であり、実施例 1 の記録シートと同様のインク吸収性を有していた。

#### 【0023】比較例 1

実施例 1 と同様にして、アルミナゾルと、ポリビニルアルコール溶液と、界面活性剤は用いるが、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  は添加しないで塗工液を調製し、実施例と同様にして塗工フィルムを得た。得られた塗工フィルムは A4 判の面積

の中に無数の微小クラック（長さ  $1 \text{ mm}$  程度）がみられ、ヘイズ値は 5.6 であった。また、この多孔質層の平均細孔半径は  $5.6 \text{ nm}$ 、細孔容積は  $0.5 \text{ ml/g}$  であった。上記の実施例と比較し、この比較例においては、表面にできるクレーター状のへこみや、ピンホールが目立ち、表面仕上がりの均質性において劣っていた。

#### 【0024】比較例 2

実施例 1 と同様にして、アルミナゾルと、ポリビニルアルコール溶液と、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  は用いるが、界面活性剤は添加しないで塗工液を調製し、実施例と同様にして塗工フィルムを得た。得られた塗工フィルムは A4 判の面積の中にいくつかの微小クラック（長さ  $1 \text{ mm}$  程度）がみられ、ヘイズ値は 5.3 であった。また、この多孔質層の平均細孔半径は  $5.5 \text{ nm}$ 、細孔容積は  $0.5 \text{ ml/g}$  であった。上記の実施例と比較し、この比較例においては、表面にできるクレーター状のへこみや、ピンホールが目立ち、表面仕上がりの均質性において劣っていた。

#### 【0025】

**【発明の効果】**本発明のアルミナゾル塗工液は、乾燥後の表面の仕上がりがより平滑である。また、この塗工液によれば、塗工作業時の安定性が良好で、塗工乾燥後の微小クラックの発生がほとんどなく、インクの吸収性の良好な欠点のないアルミナ層が得られる。この塗工液を塗布乾燥して得られる塗工層はヘイズ（曇り）が低く透明性に優れるのでヘイズの抑制に効果を有し、インクの吸収性も良好である。